

METHOD FOR PURIFYING AMINOETHANESULFONATES

Patent number: JP6345717
Publication date: 1994-12-20
Inventor: MATSUOKA TORU; IKEDA YUKINOBU; FUJIWARA TOKIHIKO
Applicant: TOSOH CORP
Classification:
- international: C07C309/14; C07C303/44
- european:
Application number: JP19930134343 19930604
Priority number(s): JP19930134343 19930604

Abstract of JP6345717

PURPOSE: To remove impurities by converting aminoethanesulfonic acids obtained from a crude alkali metallic beta-chloroethanesulfonate and amines into an alkali metallic salt, then distilling the resultant reactional aqueous solution, returning the distilled alkali metallic salt into sulfonic acids and repeating the crystallization and filtration.
CONSTITUTION: An aqueous solution of alkali metallic beta-chlorosulfonates reacts with ammonia or an N-substituted amine to provide ammonium salt of aminoethanesulfonic acid or an N-substituted amine salt of an N-substituted aminoethanesulfonic acid. An alkali metallic hydroxide is then added to convert the resultant crude aminoethanesulfonic acids into an alkali metallic salt. The reactional aqueous solution is subsequently distilled and a mineral acid is added to regulate the prepared aqueous solution to pH 4.5-7.0. Thereby, the alkali metallic salt is converted into the aminoethanesulfonic acid or N-substituted aminoethanesulfonic acid. Water is then evaporated from the aqueous solution to carry out concentrating while crystallizing impurities, which are removed by the filtration. Water is added to the resultant separated solution, which is subsequently cooled to crystallize the objective compound.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

JP-A-6-345717 (machine translation)

[summary]

[purpose.] A handy, efficient refinement method of the amino ethane sulfone acids obtained by reactions of Croro ethane sulfone acid alkali metallic salt and amines is offered.

[composition] Impurities are removed distilling solution after it converts it, converting an alkali metallic salt in solution after it distills into the amino ethane sulfone acids, and repeating going out and the filtration, and ..amino ethane sulfone acids of high purity.. is put out finally an alkali metallic salt obtained the amino ethane sulfone acids.

[patent claim]

[..paragraph.. one-claim] (I) Amino ethane sulfone acid alkali metallic salts solution, ammonia or N? Amino ethane sulfone acid ammonium salt or N? obtained by making substitution amine react Substitution amino ethane sulfone acid N? It distills reactive solution after an alkali metallic hydroxide is added to the substitution amine salt, and it converts it into an alkali metallic salt, adds the inorganic acid to solution that was able to be (II), adjusts to pH=4.5-7.0, and is an amino ethane sulfone acid or N? as for the above-mentioned alkali metallic salt. After it converts into the substitution amino ethane sulfone acid, and water evaporates, is concentrated under the atmospheric pressure under or decompression, and solution that was able to be (II) is made the saturation solution, this saturation solution is cooled to 20°C or less. ..hardness.. ? remove by filtering impurities that are De, concentrate solution that was able to be (IV) ..De.. having it as water evaporates under the atmospheric pressure under or decompression repeated, and impurities are partial, and filter it under heat insulation 80°C or more this article for sale It separates the liquid, cools the dilution solution to the separation liquid that was able to be (V) at the normal temperature after the water of the amount from 3.5% of the solution to 30% is diluted in addition, and is an amino ethane sulfone acid or N?. It .. De.. has as the substitution amino ethane sulfone acid is partial, and this article for sale is ? ..under the normal temperature.. .. hard... Method of refining amino ethane sulfone acids that consist of process separating liquid.

【 ..paragraph.. two-claim 】 It mixes with solution that obtains the separation liquid obtained in process (V) in process (I), and the method of refining the circulation of the amino ethane sulfone acids characterized by repeating process (V) from process (I).

【 detailed explanation of invention 】

【0001】

【 use field on industry 】 It was synthesized from a sub-sulfuric acid alkali metallic salt to 1 and 2 Gecroretan, alkali metallic hydrochloric acid salt, 1, and 2 Etange sulfone acid alkali metallic salt (Hereafter, it is called an Electronic Data Systems Corp. alkali metallic salt) etc. are contained as impurities, and it unrefines it to this invention β ?. It makes Croro ethane sulfone acid alkali metallic salt (Hereafter, it is called CES alkali metallic salt) solution a raw material, and is ammonia or $N^?$ as for this solution. It is made to react with the substitution amines (It is only called amines unifying these hereafter), and it obtains, and it concerns the method of refining the amino ethane sulfone acid or the $N^?$ substitution amino ethane sulfone acid (It is called the amino ethane sulfone acids unifying these hereafter).

【0002】 The amino ethane sulfone acid obtained when the above-mentioned and amines are ammonias is a medicine field body called a taurine. Moreover, the thing of making to Ashil is obtained when the methylic amino ethane sulfone acid obtained when amines are methylic amines is made to react with the fatty acid chloride etc. in the existence of an alkali metallic hydroxide, and this thing of making to Ashil is a name of Igep on T, a surface-active agent known from old, and it is used for a hard water human body as a harmless, excellent amino acid system cleaning agent.

【0003】

【 past technology 】 Extraction method in the past of which medium is (1) ethyl alcohol as method of refining amino ethane sulfone acid (Ind.&Eng. chem.,39 906?9(1947))
(2) It is knowing of medium Hou (A German patent 112254th No.0) as for water.

【0004】 (1) Drinking, and the method makes refinement C ES sodium react with amines of large excessive as shown in the expression, and adds the hydrochloric acid as shown in the expression after excessive

amines are removed by the distillation, makes to the amino ethane sulfone acids, adds this solution, and after evaporating and drying and doing Cata, adds 95% hot a large amount of ethyl alcohol. .. hardness.. ?. extract the amino ethane sulfone acids, and .. amino ethane sulfone.. .. De.. cool alcoholic solution that extracts this amino ethane sulfone acids It is a method of acquiring the amino ethane sulfone acids crystal that separates the liquid.

[0005] $\text{CIC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na} + n\text{RNH}_2$

→ $\text{RNHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{RNH}_3 + \text{NaCl}$

(Alkyl group that consists of R = hydrogen or hydrocarbon. n = 15?20)

$\text{RNHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{RNH}_3 + \text{HCl}$

→ It is necessary to repeat the above-mentioned extraction operation to need the refinement process of raw material CES sodium salt when $\text{RNHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{H} + \text{RNH}_3\text{Cl}$ (R is the same as the above-mentioned) this law is adopted as a commercial refinement method of the amino ethane sulfone acids, not to obtain a high purity goods in addition for the operation after the collection and the refinement process of a large amount of alcohol used as an extraction medium are required once, and to obtain a high purity goods.

[0006] Impurity..salt..amine..chloride..hardly..chemical equivalent.. contain..solid..exhaust..abandon..environmental preservation.. undesirable..the..separation..process..require..complex..process.. become.

[0007] (2) It drinks and the method is a method of refining the amino ethane sulfone acids that originally make the isethionic acid a raw material as shown in the expression, and the removal of an Electronic Data Systems Corp. alkali metallic salt is not considered.

[0008] $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na} + n\text{RNH}_2$

→ $\text{RNHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$

$\text{RNHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na} + 1/2\text{H}_2\text{SO}_4$

→ $\text{RNHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{H} + 1/2\text{Na}_2\text{SO}_4$ (R and n are the same as the above-mentioned), that is, this law adds the inorganic acids such as sulfuric acid and hydrochloric acids to the amino ethane sulfone acid sodium salts solution obtained by the expression as shown in the expression. The solution is concentrated to the amino ethane

sulfone acids after it converts it, and is put out as the ore acid sodium salt such as Nogi is partial, and it this is temperature of 70°C or more and ..putting out.. ..hardness.. ? as for Cou acid sodium salt. ..hardness.. ?. obtain by the liquid's separating and ..amino ethane sulfone acids.. ..De.. have it partially the normal temperature of Eki by the cooled thing Because it is a method of acquiring the crystal liquid apart, and the separation liquid still contains the amino ethane sulfone acids voluminously, the collection circulation is done.

[0009] This..inventor..examine..result..law..desalination..only.. cool..the..solution equilibrium..amino..ethane..sulfone..acids.. little..inorganic acid..sodium..salts..partially..purity..amino.. ethane..sulfone..acids..acquisition..impossible..turn out.

[0010] Moreover, because it is scarce that the Se on acid salt is very a reactiveness in the reaction of the expression as shown in the German democracy republic patent No.219,023 besides the ethylene glycols, it is not possible ..the reaction.. to be concluded though an Electronic Data Systems Corp. alkali metallic salt is not included as impurities though it is the reactive condition under under the high temperature and the high pressure. The Ise on the unreactive acid salt remains, and as for the reaction of the expression, the selection is not good, either the generation amino ethane sulfonate reacts with the Se on acid salt, and the Aminoetange sulfonate and the amino Tori ethane sulfonate, etc. shown by chemical formulae $RN(C_2H_4SO_3Na)_2$, 2, and $N(C_2H_4SO_3Na)_3$ are included. The ethylene glycol and the isethionic acid, etc. of these impurities are very high solubility compared with the amino ethane sulfone acids, accumulated in the separation liquid of the crystal of the amino ethane sulfone acids, and cause the rise of the viscosity one by one. It is necessary to discharge this separation liquid at the right time to prevent the filtration being damaged though a large amount of amino ethane sulfone acids are contained, and this comes to decrease yield of the amino ethane sulfone acid remarkably.

[0011]

[problem that invention starts solving] When the amino ethane sulfone acids to which CES alkali metallic salt of the unrefinement where impurities such as an alkali metallic hydrochloric acid salt,

an alkali metallic sulfates, and Electronic Data Systems Corp. alkali metallic salts are included is synthesized as a raw material are refined, the purpose of this invention is. It is the one to offer the method of refining the amino ethane sulfone acids to acquire the high purity amino ethane sulfone acids crystal in high yield without assuming water to be a medium, and discharging the collection separation liquid.

[0012]

[means to solve problem] It is produced commercial, and in large quantities and at a low price, and it is manufactured from Gecroretan, a sub-sulfuric acid alkali metallic salt or a vinyl chloride and 1 and 2 heavy sulfurous acid alkali metallic salts, and the summary of this invention is in the method of refining obtained the amino ethane sulfone acids, and explains the details making unrefinement CES alkali metallic salt a raw material, and making this react with amines etc. as shown in the expression, and as follows.

[0013] $\text{ClC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{M} + \text{nRNH}_2$

$\rightarrow \text{RNHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{RNH}_3 + \text{MCl}$

$\text{RNHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{RNH}_3 + \text{MOH}$

$\rightarrow \text{RNHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{M} + \text{RNH}_2 + \text{H}_2\text{O}$

$\text{RNHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{M} + \text{H}^+$

\rightarrow In the technology of the invention, an Electronic Data Systems Corp. alkali metallic salt besides the inorganic salts such as an alkali metallic hydrochloric acid salts and alkali metallic sulfates is contained in unrefinement CES alkali metallic salt water solution used for the expression as impurities. When the amount of the amine supply is a little, the salt is generated as a by-product by the sub-reaction of the expression the salt and the amino Tori ethane sulfone acid ..Aminoge ethane sulfone acid amine.. amines though a large excessive amount amines are supplied in the expression.

[0014]

$\text{RNHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{RNH}_3 + \text{ClC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{M} + \text{R}$

NH_2

$\rightarrow \text{RN}(\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{RNH}_3)_2 + \text{MCl}$

$\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{NH}_4)_2 + \text{ClC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{M} + \text{N}$

H_3

→ $N(C_2H_4SO_3NH_4)_3 + MCl$

(R and M are the same as the above-mentioned.)

Therefore, a small amount of Electronic Data Systems Corp. alkali metallic salt, the Aminogethane sulfonic acids, and the aminoethane sulfonic acids besides an inorganic salt such as a large amount of alkali metallic hydrochloric acid salts are contained in the aminoethane sulfonic acids solution obtained because of this invention as impurities. In this invention method, the solution first obtained because of the reaction of the expression is distilled, it is supplied by the expression excessively, and amines that separate in the expression are removed apart.

[0015] Next, the solubility has the temperature dependency in an Electronic Data Systems Corp. alkali metallic salt as for this inventors, and, in addition, the solubility decreases in the existence of inorganic salts such as an alkali metallic hydrochloric acid salts and alkali metallic sulfates. The solubility of an Electronic Data Systems Corp. alkali metallic salt in the low temperature region was found decreasing by the density of the above-mentioned inorganic salt high, and it reached this invention.

[0016] That is, the inorganic acids such as the hydrochloric acid and sulfuric acid are added as shown in the expression, it is adjusted to $pH=4.5 \sim 7.0$, converts into the aminoethane sulfonic acids, and this solution is concentrated under the atmospheric pressure under or decompression. The solution made the saturation solubility liquid is cooled below the normal temperature, and an Electronic Data Systems Corp. alkali metallic salt that is impurities ..De.. has, and is ..Decata Catamono.. ..hardness.. ? of the filtration etc.It removes it by the liquid separation method. To separate an inorganic salt that is De in front of this process, you may filter it if necessary at the high temperature of $80^{\circ}C$.

[0017] The aminoethane sulfonic acids thus are in solution ..De.. to have it without ..De.. having it as an Electronic Data Systems Corp. alkali metallic salt is selective, and $20^{\circ}C$ or less or $0^{\circ}C$ or more.. are cooled to the saturation solubility solution of density $\leq 38.5\%$ of the aminoethane sulfonic acids and $\leq 17.5\%$ in the density of an inorganic salt below the normal temperature after it concentrates it

desirably.

[0018]putting out.. ..Mu machine salt.. ..hardness.. ? under the atmospheric pressure under or decompression separating this Electronic Data Systems Corp. alkali metallic salt of solution according to the filtration under the high temperature. concentrate it again partially put out in the high temperature region of 80°C or more the inorganic salt such as the alkali metallic hydrochloric acid saltsIt is the one that separates the liquid, and is removed. ..De.. to have it as it ..De.. doesn't have in the solution of the amino ethane sulfone acids and the above-mentioned inorganic salt is selective, it is in solution and you should concentrate it to 13.5 density of inorganic salts = ?15% density \geq 40% of the amino ethane sulfone acid, density \leq 17% of inorganic salts, and preferably 52.5 density of the amino ethane sulfone acid = ?55%.

[0019] Next..inorganic salt..partial..remove..separation..liquid.. separation..liquid..preferably..water..add..dilute..the..dilution.. solution..normal temperature..concrete..cool..amino..ethane..sulfone.. acids..partial..have..amino..ethane sulfonic acid..normal temperature.. filtration..hard.It is the one that separates the liquid and is acquired. Because this separation liquid still contains a large amount of amino ethane sulfone acids, the collection circulation is done. You may mix it with the solution after the pH is adjusted though it is desirable to mix the process of returning this separation liquid with the amino ethane sulfone acid alkali metallic salt water solution that removes amines by the expression.

[0020] Thus, the purpose of diluting desalination liquid with Decou degree of the amino ethane sulfone acids is to obtain a high purity goods in this invention method. That is, an inorganic salt such as the alkali metallic hydrochloric acid salts is putting out because of the solution equilibrium like the above-mentioned when inorganic salt separation liquid is cooled without diluting it with water with the amino ethane sulfone acids though it is a small amount. Because these inorganic salts cannot be excluded only by very high the solubility of the amino ethane sulfone acids no matter how the filtration cake is washed by water compared with the above-mentioned inorganic salts, and dissolving the amino ethane sulfone acids, the high purity amino ethane sulfone acids cannot be acquired.

[0021] Because the number of the articles for sale decreases by increasing of the amount of addition of water, it is not preferable though the high purity amino ethane sulfone acids are obtained even if it is preferable to add the water of the amount of 3.8?5.0% of inorganic salt separation liquid as an addition ratio of such dilution water, and adds more water.

[0022] In addition..amino..ethane..sulfone..acids..separation..liquid..expression..depend..generate as a by-product..ethane sulfonic acid..amino..ethane..sulfone..acids..accumulate..this..inventor..measurement..experiment..impurity..solubility..amino..ethane..sulfone..acids..hardly..same..temperature..dependency..extremely..scarce..high temperature..region..amino..ethane..sulfone..acids..lower. The amino ethane sulfone acids, and this inventors find, complete the technology of this invention, and are barrel one because it partially becomes De and equilibrium almost by Decou degree of the above-mentioned inorganic salts as for the density of this level the accumulation of this as for not mixing with the amino ethane sulfone acids.

[0023]

[effect of invention] From the explanation of the above-mentioned according to this invention as it is clear

(1)Unrefinement CES is made a raw material, this is made to react with amines, and the refinement process of raw material CES is omissible because it refines it from the obtained solution.

[0024] (2)Because water is used as a medium without assuming a special compound such as alcohol to be a medium, neither the collection nor the refinement process of the medium are needed, and energy that requires it can be reduced to them.

[0025] (3)Because the whole quantity collection can circulate without discharging a part of separation liquid of the amino ethane sulfone acids, there is no loss of the amino ethane sulfone acids, and yield can be kept high.

[0026]

[execution example] This invention is not the one limited to the example of executing these as follows though explained more in detail according to the example of executing this invention.

[0027] Execution example 1

Unrefinement CES sodium salt water solution is made to react with liquefying the methylic amine manufactured from 1, two Gecroretan, and the sulfite of soda and pH=12 in the obtained solution that excluded separating the methylic amine by the distillation after adding caustic soda.

The composition liquid 2650.0g shown in Table 1 of four is put in Separablfrasco of three liters, the hydrochloric acid 35%250.2g is added, and it has been adjusted to pH=6.0.

[0028] This flask was soaked in the oil bath, it heated, and it concentrated it under the decompression of 440mmHg.

[0029] When the evaporation volume of water became about 790ml, when it kept concentrating further, and it became evaporation volume of water 1410ml, the liquid interrupted the concentrate with article for sale though it became cloudy.

[0030] ..hardness.. 1484.9g concentrated liquid measure, circulate to the jacket around the warm water of this concentrated liquid of about 85°C, and pour into the centrifugal filtration machine kept warm. When the liquid separated, 1235.7g Eki was obtained. The water of about 10g was put in and the solid was dissolved, and because some solids had adhered to the flask inner wall, the solution used to wash the centrifugal filtration cake, washed the centrifugal filtration cake by a newer water 27.4g, and obtained the salt cake of first washing 228.5g and the collection solution 48.1g. The analysis value of these salt cake of the first washing and washing collection solution was as shown in Table 1.

[0031] It cools up to 20°C spending one time ..furnace Eki.., it maintains in 20°C in addition for one hour, and after De having, the Electronic Data Systems Corp. sodium salt is ..centrifugal filtration machine.. ..hardness.. ? under the normal temperature. The liquid separated. Eki amounts of the furnace were 1165.9g, and the solution used to wash the cake, washed the cake further by the water 10.5g, and obtained the washing Electronic Data Systems Corp. sodium salt cake 55.5g and the washing collection solution 25.6g washing of the centrifugal filtration cake the flask in the water of about 7g as well as the previous situation. The analysis value of the washing Electronic Data Systems Corp. sodium salt cake and this washing collection solution was as shown in Table 1.

[0032] Removal Eki the Electronic Data Systems Corp. sodium salt soaked in the oil bath again, ..water.. evaporated under the decompression of 7510mmHg, and concentrated an inorganic salt ..De.. having it. 44 in the evaporation volume of water When the concentrate was stopped when becoming 0ml and a concentrated liquid had been measured, concentrated liquid measure was 720.3g.

[0033] ? ..pouring into the centrifugal filtration machine that keeps it warm.. ..hard... circulate around the warm water of about 85 °C this concentrated liquidThe liquid separated, and 562.8g Eki was obtained.

[0034] Dissolving the water of about 15g is put in the container as well as the previous situation, the adhesion solid is washed, a centrifugal cake is washed with the solution, and a centrifugal cake is washed by the water 24.4g, and it is salt cake of the second washing 149.9g and washing collection water 44.

6g was obtained. The analysis value of these salt cake of the second washing and this washing collection water was as shown in Table 1.

[0035] It ..methylic amino ethane sulfone acid....De.. was made to put the water of 19.7g in Eki, to rise temperature to 85°C, to spend one time after it had made it to a transparent liquid, to cool to 20°C, and to keep 20°C in addition for 30 minutes. ..hardness.. ?. pour into the centrifugal filtration machine of this Eki of the normal temperatureThe liquid separated, and 421.8g Eki was obtained. A centrifugal cake washed after it washed it by water to which the container was washed by the water of about 8g by new water of 15.1g, and obtained the same as washing the methylic amino ethane sulfone acid cake and 134.2g washing collection solution 41.5g. These analysis values are indicated in Table 1.

[0036] In addition, it put in the vacuum dryer that this washing methylic amine ethane sulfone acid cake 118.7g is set to 70°C, it dried for about six hours, and the powder of 108.8g was obtained. The methylic amino ethane sulfone acid was analyzed by liquid chromatography, and the Electronic Data Systems Corp. sodium salt and the Metilaminoge ethane sulfonic acid were the ion chromatographies, and the salt and Nogi depended on the titration method, and moisture analyzed by the curl Fisher method, and obtained the value of methylic amino ethane sulfone acid =98.71% and Metilaminoge ethane

sulfonic acid =0.04% and E DS sodium salt =0.02% and salt =0.11% and arista =0.00% and moisture =1.09%.

【0037】

【 Table 1】

Drawing number: 000002

【0038】 Execution example 2

Execution..example..collect..salt..wash..collection..solution..

Electronic Data Systems Corp...sodium..salt..wash..collection..water..

salt..wash..collection..water..methylic..amino..ethane..sulfone..acid..

wash..collection..solution..methylic..amino..ethane..sulfone..acid..

separation..liquid..execution..example..use..same..composition..new..

solution..put..stir..sulfuric acid..drop. The flask was adjusted to

pH=5.98, and concentrated, and water evaporated and was concentrated

to the oil bath under the soaking heating doing and the atmospheric pressure.

【0039】 When the concentrate was interrupted, and a concentrated liquid had been measured, it was 1555.4g because the liquid had become cloudy by De when the evaporation volume of water became about 305ml. ..hardness.. ?. cool this concentrated liquid to 20℃, and pour into the centrifugal filtration machine in addition for one hour at the normal temperature after it maintains it in 20℃The liquid separates, and 1481.

5g Eki was obtained:

【0040】 A centrifugal cake washed with the collection solution to wash the container in the water of about 7.5g, washed by a new water 1 1.0g, and obtained same as the washing Electronic Data Systems Corp. sodium salt cake collection washing solution 26.9g of 60.1g. The analysis value of same these collection washing solution as the washing Electronic Data Systems Corp. sodium cake was as shown in Table 2.

【0041】 Furnaces Eki except the Electronic Data Systems Corp. sodium are soaked in the oil bath again, it heats, and ?. It ..inorganic salt.. ..De.. was made to concentrate under the decompression of 410 mmHg. When the concentrate was interrupted even if the evaporation volume of water became about 495ml, and a concentrated liquid had been measured, it was 980.5g. ..hardness.. ?. pour into the centrifugal filtration machine that circulates jacket it by the warm

water of 85°C as well as the case of example 1 of executing this concentrated liquid. The liquid separated, and 787.6g Eki was obtained. A centrifugal cake first washed by the water of 23g after it washed it with solution to wash the container in the water of about 15g, and obtained the salt cake of first washing 182.0g and the salt washing collection solution 43.3g per first. The analysis value of the salt cake of the first washing was a value indicated in Table 2.

[0042] Eki and the first salt washing collection solution were mixed, it was a soaking heating doing the container to the oil bath again, it ..water.. evaporated under the decompression of 510mm Hg, and an inorganic salt was concentrated ..De.. having it. The concentrate was obtained even if the evaporation volume of water became about 195ml and the concentrated slurry liquid of the stop 634.3g was obtained. ..hardness.. ? again ..this... the centrifugal filtration machine that circulates jacket it by the warm water of 85°C. The liquid separated and 564.8g Eki was obtained. The cake washed further by the water 10.4 g after the container was washed by the water of about 7g, and the cake was washed with the solution, and obtained the salt cake of second washing 63.2g and the collection washing solution 17.9g. These analysis values were the values indicated in Table 2.

[0043] It ..methylic amino ethane sulfone acid.. ..De.. was made to add the water of 19.8g to Eki, to rise temperature to 85°C, and to cool up to 20°C after it had made it to a transparent liquid, and centrifugal was filtered at in addition 20°C at the normal temperature after it maintained it for about one hour, and 425.5g Eki was obtained. A centrifugal cake washed further by the water 11.7g after it washed it with solution to wash the container in the water of about 7.5g, and obtained the same as washing the methylic amino ethane sulfone acid cake 135.5g washing collection solution 34.7g.

[0044] These analysis values were as shown in Table 2.

[0045]

[Table 2]

Drawing number: 000003

[0046] Execution example 3

PH=10 including 6.08 methylic amino ethane sulfone acid =0.93% and Metilaminoge ethane sulfonic acid =24.04% and salt =% synthesized from CES sodium salt to methylic amino ethane sulfone acid sodium

salt.

It put in the solution 497.0g of 65 and Separablfrasco of three liters the same composition liquid 1207.5g when having used it by execution example 1, it mixed, the sulfuric acid 80.9g of 98% was dropped, and it soaked, and the container after it had been assumed pH=5.2 was heated to the oil bath, and water ..under the atmospheric pressure.. evaporated and was concentrated.

【0047】 Because the extraction of article for sale was seen even if becoming evaporation volume of water 400ml, the concentrate is interrupted, and 1379.

A concentrated liquid of 5g was obtained. ..hardness.. ? until the centrifugal filtration machine at the normal temperature. ..

Electronic Data Systems Corp. sodium salt.. ..De.. make it cool as well as the case of example 2 of executing this concentrated liquidThe liquid separated, and Eki 1335.6 in the furnace the g was obtained. A centrifugal cake washed by the water of 13.2g in total, and obtained the same as the washing Electronic Data Systems Corp. sodium salt cake 27.1g washing collection solution 22.3g. These analysis values were as shown in Table 3.

【0048】 It ..inorganic salt.. ..De.. was made to concentrate again just like example 2 of executing furnace Eki, and the concentrate was interrupted even if becoming evaporation volume of water 450ml, and the concentrated slurry liquid of 883.1g was obtained. It is .. hardness.. ?. the centrifugal filtration machine to which this concentrated liquid was kept warmThe liquid separated, and Eki 708.8 in the furnace the g was obtained. A centrifugal cake was 3 It washed by the water of 4.9g, and the same as the salt cake of first washing 1 64.6g washing collection solution 35.9g was obtained. The analysis value of the washing salt cake was as shown in Table 3.

【0049】 Water was mixed Eki and the washing collection solution, soaked in the oil bath, evaporated in about 190ml, was concentrated under decompression, and the concentrated slurry liquid 552.2g was obtained. ..hardness.. ? according to keeping warm the centrifugal filtration ..concentrated liquid.. machine. Liquid separation and 467. 3g Eki were obtained. A centrifugal cake washed by the water of 21.3g in total as well as execution example 2, and obtained the same as the cake 76.0g washing collection solution 21.3g that contained the

Metilaminoge ethane sulfonic acid as a salt cake of the second washing. These analysis values were as shown in Table 3.

[0050] ..normal temperature.. ..hardness.. ? according to a centrifugal filtration. ..methylic amino ethane sulfone acid.. ..De.. make it add the water of 17.5g to furnace Eki, rise temperature, and cool to 20°C after it makes it to a transparent liquidThe liquid separates, 354g Eki is obtained, and the centrifugal filtration cake is 17 in total.

It washed by 8g, and the same as washing the methylic amino ethane sulfone acid cake 108.7g washing collection solution 32.2g was obtained. These analysis values were the values indicated in Table 3.

[0051]

[Table 3]

Drawing number: 000004

[0052] Execution example 4

Electronic Data Systems Corp. washing collection solution =10.5 collected by execution example 3 1137.7 same to liquid organization liquid =g used by 342.7g and g and salt washing collection solution secondarily =10.9g and methylic amino ethane sulfone acid washing collection solution =21.5g and methylic amino ethane sulfone acid separation liquid = execution examples 1 is put in Separablfrasco of three liters, and the hydrochloric acid 35%107.4g is dropped under the stir. The experiment similar to execution example 3 was conducted after it was adjusted to pH=5.2, and the experiment result of showing in Table 4 was obtained.

[0053]

[Table 4]

Drawing number: 000005

[0054] Comparison example 1

The container was soaked in the oil bath after the same composition 26 50.0g was put in three Rittolseparablfrasco when having used it by execution example 1, the hydrochloric acid 35%250.2g was dropped, and it was adjusted to pH=6.0, and it concentrated it under the atmospheric pressure. When the evaporation volume of water became about 790ml, it kept concentrating in addition, and a concentrated liquid interrupted the concentrate as well as the case of execution example 1 at 1410ml in the evaporation volume of water though it

became cloudy with article for sale. Concentrated liquid measure was 1 485.7g.

[0055] This concentrated liquid is quick, and ? the warm water of 85°C jackets it ..the centrifugal filtration machine that circulates... .. hard... do not cool

The liquid separated, and Eki 1240.8 in the furnace the g was obtained. A centrifugal cake was washed by the water of 49.0g in total as well as execution example 2?4, and the same collection washing solution 5 as the salt cake of first washing 226.3g 9.1g was obtained. The analysis value of the salt cake of the first washing was as shown in Table 5.

[0056] Furnace Eki and the collection washing solution are mixed, the container is soaked in the oil bath again, it concentrates under the atmospheric pressure, the evaporation volume of water stops concentrating at about 470ml, and concentrated slurry liquid 8 26.3g.. This concentrated liquid was sprinkled on the centrifugal filtration machine that circulated to the jacket around the hot water of about 90 °C as well as the previous situation, and 6 Furnace Eki of 40.9g was obtained. A centrifugal cake washed by the water of 45.6g in total, and obtained the same as the salt cake of second washing 171.5g washing collection solution 52.1g. These analysis values were the values indicated in Table 5.

[0057] It ..methylic amino ethane sulfone acid.. ..De.. was made to cool to 20°C without furnace's Eki adding water, and stirring it slowly as it was, to cool to one hour 20°C in addition, and to maintain in 20°C for one hour in addition. This slurry liquid was sprinkled on the centrifugal filtration machine at the normal temperature, and Eki 424.0 in the furnace the g was obtained. A centrifugal cake washed by the water of 32.6g in total, and obtained the same as washing the methylic amino ethane sulfone acid cake 180.4 g washing collection solution 55.8g. These analysis values were the values indicated in Table 5.

[0058]

[Table 5]

Drawing number: 000006

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-345717

(43) 公開日 平成6年(1994)12月20日

(51) Int. Cl. ^s

識別記号

F I

C07C309/14

7419-4H

303/44

7419-4H

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全11頁)

(21) 出願番号 特願平5-134343

(22) 出願日 平成5年(1993)6月4日

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 松岡 亨

山口県新南陽市富田3075番地

(72) 発明者 池田 幸悦

山形県酒田市大字北沢字鍋倉18

(72) 発明者 藤原 時彦

山形県酒田市東泉町4-14-7

(54) 【発明の名称】 アミノエタンスルホン酸類の精製方法

(57) 【要約】

【目的】 未精製のβ-クロロエタンスルホン酸アルカリ金属塩とアミン類との反応により得られるアミノエタンスルホン酸類の簡便かつ効率的な精製方法を提供する。

【構成】 得られたアミノエタンスルホン酸類をアルカリ金属塩を変換した後、水溶液を蒸留し、蒸留後の水溶液中のアルカリ金属塩をアミノエタンスルホン酸類に変換し、晶出、濾過を繰り返して不純物を除去して、最終的に、高純度のアミノエタンスルホン酸類を晶出させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (I) β -クロロエタンスルホン酸アルカリ金属塩類水溶液と、アンモニアまたはN-置換アミンとを反応させて得られるアミノエタンスルホン酸アンモニウム塩またはN-置換アミノエタンスルホン酸N-置換アミン塩に、アルカリ金属水酸化物を加え、アルカリ金属塩に変換した後、反応水溶液を蒸留し、(II)得られた水溶液に鉱酸を加え、 $\text{pH}=4.5\sim 7.0$ に調整し、前記アルカリ金属塩をアミノエタンスルホン酸またはN-置換アミノエタンスルホン酸に変換し、(III)得られた水溶液を大気圧下もしくは減圧下に水を蒸発して濃縮し、その飽和水溶液とした後、この飽和水溶液を 20°C 以下に冷却し、晶出した不純物をろ過により除去し、(IV)得られた水溶液を、再度大気圧下もしくは減圧下に水を蒸発させ、不純物を部分的に晶出させつつ濃縮し、この晶出物を 80°C 以上の保温下にろ過して固-液分離し、(V)得られた分離液に、その水溶液の 3.5% 以上 30% 以下の量の水を加えて稀釈した後、その稀釈水溶液を常温に冷却して、アミノエタンスルホン酸または、N-置換アミノエタンスルホン酸を部分的に晶出させ、この晶出物を常温下に固-液分離する工程からなるアミノエタンスルホン酸類の精製方法。

【請求項2】工程(V)で得られた分離液を工程(I)で得られる水溶液と混合し、工程(I)から工程(V)を繰り返すことを特徴とするアミノエタンスルホン酸類の循環精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、1,2-ジクロロエタンと亜硫酸アルカリ金属塩から合成された、アルカリ金属塩酸塩、1,2-エタンスルホン酸アルカリ金属塩(以下、EDSアルカリ金属塩と称す)等を不純物として含む、未精製 β -クロロエタンスルホン酸アルカリ金属塩(以下CESアルカリ金属塩と称す)水溶液を原料とし、この水溶液をアンモニア、または、N-置換アミン類(以下これらを併せて、単にアミン類と称す)と反応させて得られる、アミノエタンスルホン酸、またはN-置換アミノエタンスルホン酸(以下これらを併せてアミノエタンスルホン酸類と称す)の精製方法に関する。

【0002】前記、アミン類がアンモニアである場合に得られるアミノエタンスルホン酸はタウリンと称される医薬原体である。またアミン類がメチルアミンである場合に得られるメチルアミノエタンスルホン酸をアルカリ金属水酸化物の存在下、脂肪酸クロライド等と反応させると、アシル化物が得られ、このアシル化物はIgepon Tの名称で、古くから知られる界面活性剤であり、耐硬水性の人体に害のない優れたアミノ酸系洗浄剤として利用されている。

【0003】

【従来の技術】従来、アミノエタンスルホン酸の精製方

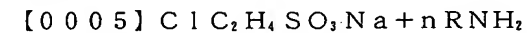
法として、(I) エチルアルコールを媒体とする抽出法

(Ind. & Eng. chem., 39 906~9, (1947))

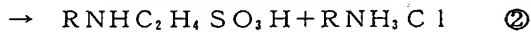
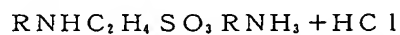
(2) 水を媒体とする晶析法(ドイツ特許第1122540号)

が知られている。

【0004】(I)の方法は、式①に示すように、精製CESナトリウムを大過剰のアミン類と反応させ、過剰アミン類を蒸留により除去した後、式②に示すように、塩酸を加え、アミノエタンスルホン酸類とし、この水溶液を蒸発乾固した後、大量の 95% hot エチルアルコールを加え、アミノエタンスルホン酸類を抽出し、このアミノエタンスルホン酸類を抽出したアルコール性水溶液を冷却して、アミノエタンスルホン酸類を晶出させて、固-液分離するアミノエタンスルホン酸類結晶の取得方法である。



(R=水素、または炭化水素からなるアルキル基。n=15~20)

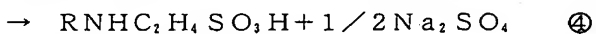
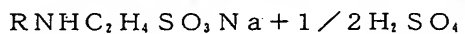
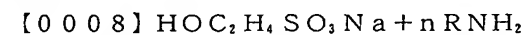


(Rは上記に同じ)

同法をアミノエタンスルホン酸類の商業的精製法として採用した場合、原料CESナトリウム塩の精製工程を必要とし、さらに、抽出媒体として用いた大量のアルコールの回収、精製工程を要した上、1回の操作では高純度品が得られず、高純度品を得るには、上記抽出操作を繰り返さなければならない。

【0006】また、不純物として、食塩、アミン類塩化物をほぼ等化学当量含む固形物を排出するので、これを廃棄することは環境保全上、好ましくなく、その分離工程を要する等煩雑な工程となる。

【0007】(2)の方法は、式③、④に示すように、元来イセチオン酸を原料とする、アミノエタンスルホン酸類の精製方法であり、EDSアルカリ金属塩の除去は考慮されていない。



(R及びnは前記に同じ)

即ち、同法は式③で得られたアミノエタンスルホン酸ナトリウム塩類水溶液に式④に示すように、硫酸、塩酸等の鉱酸を加え、アミノエタンスルホン酸類に変換した後、その水溶液を濃縮して、芒硝等の鉱酸ナトリウム塩を部分的に晶出させ、この晶出鉱酸ナトリウム塩を 70°C 以上の温度で固-液分離して得られるろ液を常温に冷却する事により、アミノエタンスルホン酸類を部分的に晶出させ、固-液分離により、その結晶を取得する方法

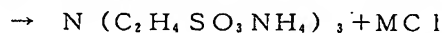
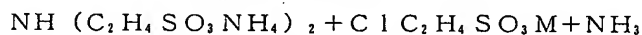
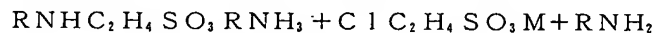
であり、分離液はいまだアミノエタンスルホン酸類を多量に含んでいるので、回収循環される。

【0009】本発明者らが検討した結果、同法のように脱塩濾液を単に冷却したのではその溶解平衡の関係上、アミノエタンスルホン酸類の晶出に際し、少量ながら鉍酸ナトリウム塩類が一部晶出するので、高純度アミノエタンスルホン酸類の取得は不可能であることが判明した。

【0010】また、不純物としてEDSアルカリ金属塩は含まれていないものの、エチレングリコール類のほか、ドイツ民主主義共和国特許第219,023号に見られるように、式③の反応にあつては、イセチオン酸塩が非常に反応性に乏しいので、高温、高圧下の反応条件下にもかかわらず、その反応を完結することができず、未反応イセチオン酸塩が残存し、また式③の反応は選択性も良くなく、生成アミノエタンスルホン酸塩がイセチオン酸塩と反応し、化学式 $RN(C_2H_4SO_3Na)_2$ 、 $N(C_2H_4SO_3Na)$ で示されるアミノエタンスルホン酸塩、アミノトリエタンスルホン酸塩等が含まれている。これらの不純物のうちエチレングリコール、イセチオン酸等はアミノエタンスルホン酸類に比し、溶解度が非常に高く、アミノエタンスルホン酸類の結晶の分離液に蓄積され、順次粘度の上昇をきたし、濾過性を損ねるのを防ぐため、この分離液は多量のアミノエタンスルホン酸類を含んでいるにもかかわらず、適時放出しなければならず、これはアミノエタンスルホン酸の収率を著しく低下させることとなる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、アルカリ金属塩酸塩、アルカリ金属硫酸塩、EDSアルカリ金属塩等の不純物を含んだ未精製のCESアルカリ金属



(R, Mは上記に同じ)

従つて、本発明で得られるアミノエタンスルホン酸類水溶液には、大量のアルカリ金属塩酸塩等の無機塩のほか、少量のEDSアルカリ金属塩、アミノジエタンスルホン酸類、アミノトリエタンスルホン酸類が不純物として含まれている。本発明の方法においては、まず式⑤、⑥の反応で得られた水溶液を蒸留し、式⑤で過剰に供給され、式⑥で遊離したアミン類を分離除去する。

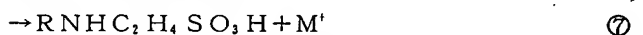
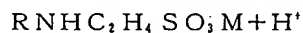
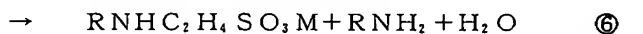
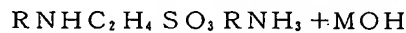
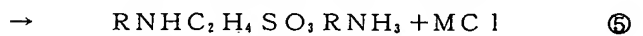
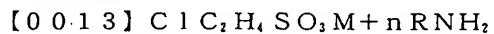
【0015】次に、本発明者らはEDSアルカリ金属塩は、その溶解度が温度依存性を有するとともに、アルカリ金属塩酸塩、アルカリ金属硫酸塩等の無機塩の存在下では、さらにその溶解度が低下し、前記無機塩濃度が高いほど、低温域でのEDSアルカリ金属塩の溶解度は低下することを見出し、本発明に到達した。

【0016】即ち、式⑦に示したように塩酸、硫酸等の

塩を原料として合成されたアミノエタンスルホン酸類の精製にあたり、水を媒体とし、回収分離液を放出することなく、高収率で、高純度アミノエタンスルホン酸類結晶を取得する、アミノエタンスルホン酸類の精製方法を提供するものである。

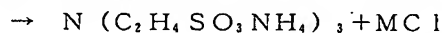
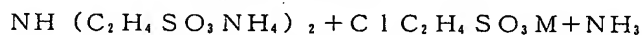
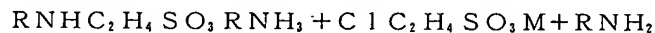
【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、商業的に、大量安価に生産されている、1, 2-ジクロロエタンと亜硫酸アルカリ金属塩あるいはビニルクロライドと重亜硫酸アルカリ金属塩から製造される、未精製CESアルカリ金属塩を原料とし、式⑤、⑥、⑦に示すように、これをアミン類等と反応させて得られる、アミノエタンスルホン酸類の精製方法にあり、以下その詳細について説明する。



(R: 水素、または炭化水素からなるアルキル基、n=2以上の整数値、M=Na, K等のアルカリ金属、H⁺=HCl, H₂SO₄等の鉍酸) 本発明の技術にあつて、式⑤に用いられる未精製CESアルカリ金属塩水溶液には、アルカリ金属塩酸塩、アルカリ金属硫酸塩等の無機塩類のほか、EDSアルカリ金属塩が不純物として含まれており、式⑤では大過剰量のアミン類が供給されるが、アミン供給量が少ないと、式⑧、⑨の副反応により、アミノジエタンスルホン酸アミン類塩、アミノトリエタンスルホン酸アミン類塩を副生する。

【0014】



鉍酸を加え、pH=4.5~7.0に調整し、アミノエタンスルホン酸類に変換し、この水溶液を大気圧下、もしくは減圧下に濃縮して、その飽和溶解度液とした水溶液を、常温以下に冷却し、不純物であるEDSアルカリ金属塩を晶出させ、晶出固形物をろ過等の固-液分離法により除去する。この工程の前に、晶出している無機塩を分離するために、必要に応じて、80℃の高温でろ過してもよい。

【0017】このように、アミノエタンスルホン酸類を晶出させないで、EDSアルカリ金属塩を選択的に晶出させるには、水溶液部にあつて、アミノエタンスルホン酸類濃度≤38.5%、無機塩濃度≤17.5%の飽和溶解度水溶液に濃縮した後、常温以下、好ましくは20℃以下0℃以上に冷却し、EDSアルカリ金属塩を晶析する。

【0018】このEDSアルカリ金属塩を分離した水溶液は大気圧下、もしくは減圧下で再度濃縮し、今度はアルカリ金属塩酸塩等の無機塩類を80℃以上の高温域で部分的に晶出させ、晶出無機塩を高温下のろ過により固一液分離し、除去するものである。アミノエタンスルホン酸類の水溶液にあって、これを晶出させず前記無機塩を選択的に晶出させるには、水溶液部にあってアミノエタンスルホン酸濃度 $\geq 40\%$ 、無機塩類濃度 $\leq 17\%$ 、望ましくはアミノエタンスルホン酸濃度 $= 52.5 \sim 55\%$ 、無機塩類濃度 $= 13.5 \sim 15\%$ に濃縮するのが良い。

【0019】次いで、無機塩類を部分的に除去した分離液に、分離液の3.5%以上30%以下、望ましくは3.8%以上、5%以下の水を加えて稀釈した後、その稀釈水溶液を常温、具体的には、約20℃に冷却し、アミノエタンスルホン酸類を部分的に晶出させ、晶出アミノエタンスルホン酸類を常温下にろ過により、固一液分離して取得するものである。この分離ろ液はいまだ大量のアミノエタンスルホン酸類を含んでいるので、回収循環される。この分離ろ液を戻す工程は式⑥によりアミン類を除去したアミノエタンスルホン酸アルカリ金属塩水溶液に混合するのが好ましいが、pH調整した後の水溶液と混合しても良い。

【0020】このように、本発明の方法においては、アミノエタンスルホン酸類の晶出工程で脱塩ろ液を稀釈するのは高純度品を得るためである。すなわち、水で稀釈しないで無機塩分離ろ液を冷却すると、前述したように、その溶解平衡の関係上、アミノエタンスルホン酸類とともに、少量ながらアルカリ金属塩酸塩等の無機塩が晶出し、そのろ過ケーキをいくら水で洗浄しても、アミノエタンスルホン酸類の溶解度が前記無機塩類に比し非常に高く、アミノエタンスルホン酸類を溶解するのみで、これら無機塩を除くことができず、高純度アミノエタンスルホン酸類を取得することができない。

【0021】そのような稀釈水の添加割合として、無機塩分離ろ液の3.8~5.0%量の水を加えるのが望ましく、さらに多く水を加えても高純度アミノエタンスルホン酸類は得られるが、水の添加量が多くなるほど、その晶出物が少なくなるので望ましくない。

【0022】さらにアミノエタンスルホン酸類の分離ろ液にあって、式⑧、⑨により、副生したアミノジエタンスルホン酸類、アミノトリエタンスルホン酸類が蓄積されるが、本発明者らの測定実験によると、これら不純物の溶解度はアミノエタンスルホン酸類とほぼ同じ程度であるが、温度依存性が極めて乏しく、約60℃以上の高温域ではアミノエタンスルホン酸類より低くなるため、これが蓄積され、アミノエタンスルホン酸類とほぼ同程度の濃度となると、前記無機塩類の晶出工程で部分的に晶出し、平衡となるので、アミノエタンスルホン酸類に混入することはないことを本発明者らは見出し、本発明

の技術を完成したものである。

【0023】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように本発明によれば、

(1) 未精製CESを原料とし、これをアミン類と反応させて得られた水溶液から精製するので、原料CESの精製工程が省略できる。

【0024】(2) アルコール類等特別の化合物を媒体とすることなく、水を媒体として用いるので、媒体の回収、精製工程を必要とせず、また、それらに要するエネルギーも節減できる。

【0025】(3) アミノエタンスルホン酸類の分離ろ液を一部放出することなく、全量回収循環できるので、アミノエタンスルホン酸類の損失がなく、収率を高く保てる。

【0026】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0027】実施例1

1, 2ジクロロエタンと、亜硫酸ソーダから製造された未精製CESナトリウム塩水溶液と、液化メチルアミンとを反応させて得られた水溶液に、苛性ソーダを加えた後、遊離メチルアミンを蒸留により除いたpH=12.4の表1に示す組成液2650.0gを3リットルのセパラブルフラスコに入れ、35%塩酸250.2gを加えpH=6.0に調整した。

【0028】このフラスコをオイルバスに浸漬して加熱し、-44.0mmHgの減圧下で濃縮した。

【0029】蒸発水量が約790mlとなった時点で、晶出物により液は白濁したがさらに濃縮を続け、蒸発水量1410mlとなった時点で濃縮を中断した。

【0030】濃縮液量は1484.9gであり、この濃縮液を約85℃の温水をジャケットに循環し保温された遠心ろ過機に注ぎ固一液分離したところ、1235.7gのろ液を得た。フラスコ内壁に若干の固形物が付着していたので、約10gの水を入れ固形物を溶解し、その水溶液は遠心ろ過ケーキの洗浄に用い、さらに新しい水27.4gで遠心ろ過ケーキを洗浄し、洗浄1次塩ケーキ228.5gと回収水溶液48.1gを得た。これら洗浄1次塩ケーキ及び洗浄回収水溶液の分析値は表1に示す通りであった。

【0031】ろ液を1時間かけて20℃まで冷却し、さらに、1時間、20℃に保持して、EDSナトリウム塩を晶出させた後、常温下に遠心ろ過機にかけ固一液分離した。ろ液量は1165.9gであり、遠心ろ過ケーキは前の場合と同様、約7gの水でフラスコを洗い、その水溶液はケーキの洗浄に用いるとともに、水10.5gでさらにケーキを洗浄し、洗浄EDSナトリウム塩ケーキ55.5gと、洗浄回収水溶液25.6gを得た。洗

浄EDSナトリウム塩ケーキ、同洗浄回収水溶液の分析値は、表1の通りであった。

【0032】EDSナトリウム塩を除去したろ液は再びオイルバスに浸漬し、 -510 mmHg の減圧下で水を蒸発して無機塩を晶出させつつ濃縮した。蒸発水量 440 ml となった時点で濃縮を止めて濃縮液の計量をしたところ、濃縮液量は 720.3 g であった。

【0033】この濃縮液を約 85°C の温水を循環し、保温した遠心ろ過機に注ぎ固一液分離し、 562.8 g のろ液を得た。

【0034】前の場合と同様、容器に約 15 g の水を入れ付着固形物を溶解洗浄し、その水溶液で遠心ケーキを洗浄するとともに、水 24.4 g で遠心ケーキを洗浄し、洗浄2次塩ケーキ 149.9 g と洗浄回収水 44.6 g を得た。これら洗浄2次塩ケーキ、同洗浄回収水の分析値は表1の通りであった。

【0035】このろ液に 19.7 g の水を入れ、 85°C に昇温して透明液とした後、1時間かけて 20°C に冷却し、さらに30分間 20°C に保ち、メチルアミノエタンスルホン酸を晶出させた。この晶析液を常温の遠心ろ過

機に注ぎ、固一液分離し、 421.8 g のろ液を得た。遠心ケーキは、約 8 g の水で容器を洗浄した水で洗浄した後、さらに 15.1 g の新しい水で洗浄し、洗浄メチルアミノエタンスルホン酸ケーキ、 134.2 g と、同洗浄回収水溶液 41.5 g を得た。これらの分析値を表1に示す。

【0036】さらにこの洗浄メチルアミノエタンスルホン酸ケーキ 118.7 g を 70°C に設定された真空乾燥機に入れ、約6時間乾燥し、 108.8 g の粉末を得た。メチルアミノエタンスルホン酸は液体クロマトグラフィーで分析し、EDSナトリウム塩、メチルアミノジエタンスルホン酸はイオンクロマトグラフィーで、食塩、芒硝は滴定法により、水分はカールフィッシャー法で分析し、メチルアミノエタンスルホン酸 $=98.71\%$ 、メチルアミノジエタンスルホン酸 $=0.04\%$ 、EDSナトリウム塩 $=0.02\%$ 、食塩 $=0.11\%$ 、芒硝 $=0.00\%$ 、水分 $=1.09\%$ の値を得た。

【0037】

【表1】

実施例-1 実験分析値

工 程 分 析 値	(1) 供給液	(2) 洗浄1次塩 ケーキ	(3) 同左洗浄 回収水溶液	(4) 洗浄EDS ナトリウム塩ケーキ	(5) 同左洗浄 回収水溶液	(6) 洗浄2次塩 ケーキ	(7) 同左洗浄 回収水溶液	(8) 洗浄1次塩 ケーキ メチルアミン酸分離液	(9) 同左洗浄 回収水溶液	(10) 洗浄1次塩 ケーキ メチルアミン酸分離液
(1) メチルアミノ エタンスルホン酸 (wt%)	2650.0g	11.15	10.90	55.5g	25.6g	116.9g	44.6g	131.5g	41.5g	421.8g
(2) メチルアミノ ジエタンスルホン酸 (wt%)	0.44	trace	0.43	trace	0.51	trace	0.45	0.03	4.27	2.14
(3) EDSナトリウム塩 (wt%)	1.83	trace	1.79	53.58	8.23	trace	0.55	trace	1.84	2.99
(4) 食 塩 (wt%)	11.38	90.99	20.77	0.14	9.87	90.61	18.46	0.10	10.01	16.26
(5) 芒 硝 (wt%)	1.19	2.01	1.20	26.04	1.09	2.41	0.15	trace	0.66	1.07

*1) pH=12.4で苛性ソーダを含む

*2) 3.5%塩酸中和で、その後増加する。

【0038】実施例2

実施例1で回収した、1次塩洗浄回収水溶液33.0g、EDSナトリウム塩洗浄回収水10.7g、2次塩洗浄回収水29.3g、メチルアミノエタンスルホン酸洗浄回収水溶液23.0g、メチルアミノエタンスルホン酸分離液396.8gと、実施例1で用いたと同一組成の新しい水溶液1314.7gを3リットルのセパラブルフラスコに入れ、攪拌下、98%の硫酸59.6gを滴下して、pH=5.98に調整し、フラスコをオ

イルバスに浸漬加熱し、大気圧下で水を蒸発して濃縮した。

【0039】蒸発水量が約305mlとなった時点で、晶出により液が白濁したので濃縮を中断し、濃縮液を計量したところ、1555.4gであった。この濃縮液を20℃に冷却し、さらに、1時間、20℃に保持した後、常温で遠心ろ過機に注ぎ固-液分離し、1481.5gのろ液を得た。

【0040】遠心ケーキは、容器を約7.5gの水で洗

った回収水溶液で洗浄するとともに、新しい水11.0 gで洗浄し、60.1 gの洗浄EDSナトリウム塩ケーキと、同回収洗浄水溶液26.9 gを得た。これら洗浄EDSナトリウムケーキと、同回収洗浄水溶液の分析値は表2に示す通りであった。

【0041】EDSナトリウムを除いたろ液を再び、オイルバスに浸漬して加熱し-410 mmHgの減圧下に濃縮し、無機塩を晶出させた。蒸発水量が約495 mlとなったところで濃縮を中断し、濃縮液を計量したところ、980.5 gであった。この濃縮液を実施例1の場合と同様、85℃の温水をジャケットに循環した遠心ろ過機に注ぎ、固-液分離し、787.6 gのろ液を得た。遠心ケーキは、まず、約15 gの水で容器を洗った水溶液で洗浄した後、23 gの水で洗浄し、洗浄1次塩ケーキ182.0 gと1次塩洗浄回収水溶液43.3 gを得た。洗浄1次塩ケーキの分析値は表2に示す値であった。

【0042】このろ液と1次塩洗浄回収水溶液を混合し、容器を再びオイルバスに浸漬加熱し、-510 mmHgの減圧下に水を蒸発し、無機塩を晶出させつつ濃縮 20

した。蒸発水量が約195 mlとなったところで濃縮を止め634.3 gの濃縮スラリー液を得た。これを再び、85℃の温水をジャケットに循環した遠心ろ過機にかけ、固-液分離して564.8 gのろ液を得た。ケーキは約7 gの水で容器を洗浄し、その水溶液でケーキを洗浄した後、水10.4 gでさらに洗浄し、洗浄2次塩ケーキ63.2 gと回収洗浄水溶液17.9 gを得た。これらの分析値は表2に示す値であった。

【0043】このろ液に19.8 gの水を加え、85℃に昇温して透明液とした後、20℃まで冷却し、メチルアミノエタンスルホン酸を晶出させ、さらに20℃で約1時間保持した後、常温で遠心ろ過し、425.5 gのろ液を得た。遠心ケーキは約7.5 gの水で容器を洗った水溶液で洗浄した後、水11.7 gでさらに洗浄し、洗浄メチルアミノエタンスルホン酸ケーキ135.5 gと同洗浄回収水溶液34.7 gを得た。

【0044】これらの分析値は表2に示す通りであった。

【0045】

【表2】

実施例-2 実験分析値

工 程 分 析 値	(1) 供給液 1307.5g	(2) 洗浄EDS ナトリウム塩 60.1g	(3) 同左洗浄 回収水溶液 25.9g	(4) 洗浄1次塩 ケーキ 182.0g	(5) 洗浄2次塩 ケーキ 62.2g	(6) 同左洗浄 回収水溶液 17.9g	(7) 洗浄 エタンスルホン酸 1328.0g	(8) 同左洗浄 回収水溶液 34.7g	(9) 洗浄 エタンスルホン酸 425.5g
(1) メチルアミノ エタンスルホン酸 (wt%)	16.35	0.15	11.47	0.15	16.51	34.39	91.21	34.39	34.70
(2) メチルアミノ ジエタンスルホン酸 (wt%)	0.83	trace	0.59	trace	trace	0.84	0.01	2.30	3.21
(3) EDSナトリウム塩 (wt%)	2.10	53.16	7.82	trace	trace	0.14	trace	0.40	0.56
(4) 食塩 (wt%)	12.72	0.44	8.26	51.53	83.26	9.80	0.10	11.88	16.64
(5) 芒 硝 (wt%)	1.14 ^{*)}	26.44	4.65	41.46	9.78	0.60	trace	0.76	1.07

*1) 実施例-1の回収液と新規液を加えた液であり、各成分分析値はこれらの各分析値から計算により求めたものである。

そのほか苛性ソーダが含まれている。

*2) 98%硫酸中和で、その後増加する。

【0046】実施例3

メチルアミノエタンスルホン酸ナトリウム塩と、CES 40
ナトリウム塩から合成された、メチルアミノエタンスル
ホン酸=0.93%、メチルアミノジエタンスルホン酸
=24.04%、食塩=6.08%を含むpH=10.
65の水溶液497.0gと、実施例1で用いたと同一
組成液1207.5gを3リットルのセパラブルフラス
コに入れて混合し、98%の硫酸80.9gを滴下し、
pH=5.2とした後、容器をオイルバスに浸漬、加熱
し、大気圧下、水を蒸発して濃縮した。

【0047】蒸発水量400mlとなったところで、晶
出物の析出が見られたので、濃縮を中断し、1379. 50

5gの濃縮液を得た。この濃縮液を実施例2の場合と同
様に冷却して、EDSナトリウム塩を晶出させ、常温で
遠心ろ過機にかけ、固-液分離し、ろ液1335.6g
を得た。遠心ケーキは合計13.2gの水で洗浄し、洗
浄EDSナトリウム塩ケーキ27.1gと同洗浄回収水
溶液22.3gを得た。これらの分析値は表3に示す通
りであった。

【0048】ろ液を実施例2の場合と同じように、再び
濃縮し、無機塩を晶出させ、蒸発水量450mlとなっ
たところで濃縮を中断し、883.1gの濃縮スラリー
液を得た。この濃縮液を保温された遠心ろ過機にかけ固
-液分離し、ろ液708.8gを得た。遠心ケーキは3

4. 9 gの水で洗浄し、洗浄1次塩ケーキ164.6 gと同洗浄回収水溶液35.9 gを得た。洗浄塩ケーキの分析値は表3の通りであった。

【0049】このろ液と洗浄回収水溶液を混合し、オイルバスに浸し、減圧下に水を約190ml蒸発して濃縮し、濃縮スラリー液552.2 gを得た。濃縮液は保温遠心ろ過機により固-液分離、467.3 gのろ液を得た。遠心ケーキは実施例2と同様合計21.3 gの水で洗浄し、洗浄2次塩ケーキとして、メチルアミノジエタンスルホン酸を含んだケーキ76.0 gと同洗浄回収水溶液21.3 gを得た。これらの分析値は表3の通りで

あった。

【0050】ろ液に17.5 gの水を加え、昇温して透明液とした後20℃に冷却し、メチルアミノエタンスルホン酸を晶出させ、常温で遠心ろ過により固-液分離し、354 gのろ液を得、遠心ろ過ケーキは合計17.8 gで洗浄し、洗浄メチルアミノエタンスルホン酸ケーキ108.7 gと、同洗浄回収水溶液32.2 gを得た。これらの分析値は表3に示す値であった。

【0051】

【表3】

実施例-3 実験分析値

工 程 分 析 値	(1) 供給液 1704.5g	(2) 洗浄EDS 合計塩ケーキ 27.1g	(3) 同左洗浄 回収水溶液 22.3g	(4) 洗浄1次塩 ケーキ 164.6g	(5) 洗浄2次塩 ケーキ 76.0g	(6) 同左洗浄 回収水溶液 22.1g	(7) 洗浄メチルア ミノエタンスルホン酸 ケーキ 108.7g	(8) 同左洗浄 回収水溶液 32.2g	(9) メチルアミノ エタンスルホン酸分離ろ液 354.0g
(1) メチルアミノ エタンスルホン酸 (wt%)	8.17	0.11	5.43	0.04	0.09	8.99	90.59	17.20	7.73
(2) メチルアミノ ジエタンスルホン酸 (wt%)	7.32	0.10	4.86	0.03	15.91	12.50	0.87	18.37	28.07
(3) EDSナトリウム塩 (wt%)	1.29	56.21	13.60	Trace	Trace	0.10	Trace	0.25	0.39
(4) 食 塩 (wt%)	9.83	0.17	6.50	26.76	69.51	8.99	0.10	10.54	16.66
(5) 芒 硝 (wt%)	0.84 ^{*)}	21.92	5.36	66.25	5.94	0.46	Trace	0.68	1.08

*1) メチルアミノジエタンスルホン酸液と新しい液を加えたものであり、分析値はこれら各々の分析値から計算により算出した値である。
*2) 98%硫酸中和で、その後増加する。

g、2次塩洗浄回収水溶液=10.9g、メチルアミノエタンスルホン酸洗浄回収水溶液=21.5g、メチルアミノエタンスルホン酸分離液=342.7gと、実施例1で用いた液と同一組織液=1137.7gを3リットルのセパラブルフラスコに入れ、攪拌下に35%塩

酸107.4gを滴下し、pH=5.2に調整した後、実施例3と同様の実験を行い、表4に示す実験結果を得た。

【0053】

【表4】

実施例-4 実験分析値

工 程 分 析 値	(1) 供給液 1523.3g	(2) 洗浄EDS +10%塩 30.7g	(3) 同左洗浄 回収水溶液 25.3g	(4) 洗浄1次塩 ケーキ 132.2g	(5) 洗浄2次塩 ケーキ 55.4g	(6) 同左洗浄 回収水溶液 18.0g	(7) 洗浄1次塩 ケーキ 115.9g	(8) 同左洗浄 回収水溶液 34.1g	(9) 洗浄2次塩 ケーキ 376.9g
(1) メチルアミノ エタンスルホン酸 (wt%)	10.41	0.16	6.61	0.06	0.10	9.80	91.00	19.07	10.17
(2) メチルアミノ ジエタンスルホン酸 (wt%)	7.03	0.11	4.46	0.03	0.07	6.62	0.48	16.88	25.70
(3) EDSナトリウム塩 (wt%)	1.55	50.84	12.68	0.01	Trace	0.13	Trace	0.34	0.53
(4) 食 塩 (wt%)	12.50 ⁽²⁾	1.73	10.75	90.89	88.46	10.49	0.10	10.67	16.76
(5) 芒 硝 (wt%)	1.18	23.87	0.97	2.07	4.53	0.38	Trace	0.61	0.96

*1) 実施例-3の回収液と新しい液を加えた量で、分析値はこれら各々の分析値から計算で算出した値である。

*2) 35%塩酸による中和で、その後増加する。

【0054】比較例1

実施例1で用いたと同一組成2650.0gを、3リットルセパラブルフラスコに入れ、35%塩酸250.2gを滴下して、pH=6.0に調整した後、容器をオイルバスに浸漬して、大気圧下に濃縮した。実施例1の場合と同様、蒸発水量が約790mlとなった時点で、濃縮液は晶出物により白濁したが、さらに濃縮を続け、蒸

発水量1410mlの時点で濃縮を中断した。濃縮液量は1485.7gであった。

【0055】この濃縮液を冷却しないよう手早く、85℃の温水をジャケットに循環した遠心ろ過機にかけ固液分離し、ろ液1240.8gを得た。遠心ケーキは実施例2~4と同様、合計49.0gの水で洗浄して、洗浄1次塩ケーキ226.3gと、同回収洗浄水溶液5

9. 1 gを得た。洗浄1次塩ケーキの分析値は、表5の通りであった。

【0056】ろ液と回収洗浄水溶液を混合し、再び容器をオイルバスに浸漬して、大気圧下で濃縮し、蒸発水量が約470mlの時点で濃縮を止め、濃縮スラリー液826.3gをた。この濃縮液を前の場合と同様、約90℃の熱水をジャケットに循環した遠心ろ過機にかけ、640.9gのろ液を得た。遠心ケーキは合計45.6gの水で洗浄し、洗浄2次塩ケーキ171.5gと、同洗浄回収水溶液52.1gを得た。これらの分析値は、表5に示す値であった。

比較例-1 実験分析値

工 程 分 析 値	(1)*1 供給液 2650.0g	(2) 洗浄1次塩 ケーキ 226.3g	(3) 洗浄2次塩 ケーキ 172.5g	(4) 同左洗浄 回収水溶液 52.1g	(5) 洗浄1次メチ ルアミノエタ ンスルホン酸 ケーキ 180.4g	(6) 同左洗浄 回収水溶液 55.8g	(7) 洗浄2次メチ ルアミノエタ ンスルホン酸 分離ろ液 424.0g
(1) メチルアミノ エタンスルホン酸 (wt%)	11.15	0.07	0.13	14.21	68.22	30.01	31.60
(2) メチルアミノ ジエタンスルホン酸 (wt%)	0.44	trace	trace	0.83	0.02	2.27	3.57
(3) EDSナトリウム塩 (wt%)	1.83	0.01	trace	2.38	15.46	6.97	3.22
(4) 食 塩 (wt%)	11.38	89.96	82.14	10.77	3.63	11.01	16.51
(5) 芒 硝 (wt%)	1.19	3.05	10.87	0.76	0.24	0.65	0.98

* 1) pH=12.4で苛性ソーダを含む。

* 2) 35%塩酸による中和で、その後 増加する。

【0057】ろ液は水を加えることなく、そのままゆっくり攪拌しつつ20℃に冷却し、さらに1時間20℃に冷却し、さらに1時間、20℃に保持して、メチルアミノエタンスルホン酸を晶出させた。このスラリー液を常温で遠心ろ過機にかけ、ろ液424.0gを得た。遠心ケーキは合計32.6gの水で洗浄し、洗浄メチルアミノエタンスルホン酸ケーキ180.4gと同洗浄回収水溶液55.8gを得た。これらの分析値は、表5に示す値であった。

【0058】

【表5】